

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 323 670 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.07.2003 Patentblatt 2003/27

(51) Int Cl.7: **C01B 31/00, C01B 31/04,
C09K 21/02**

(21) Anmeldenummer: **02406078.2**

(22) Anmeldetag: **09.12.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO

(72) Erfinder:
• **Wenzel, Antje**
82237 Wörthsee (DE)
• **Reinheimer, Arne**
87668 Zellerberg (DE)

(30) Priorität: **19.12.2001 DE 10162532**

(71) Anmelder: **HILTI Aktiengesellschaft**
9494 Schaan (LI)

(74) Vertreter: **Wildi, Roland et al**
Hilti Aktiengesellschaft,
Feldkircherstrasse 100,
Postfach 333
9494 Schaan (LI)



(54) **Expandierbare Graphit-Intercalationsverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung**

(57) Expandierbare Graphit-Intercalationsverbindungen mit steuerbarer Onset-Temperatur, Verfahren

zu ihrer Herstellung und deren Verwendung als intumeszierendes Brandschutzadditiv für die Herstellung von Flammenschutz-Zusammensetzungen.

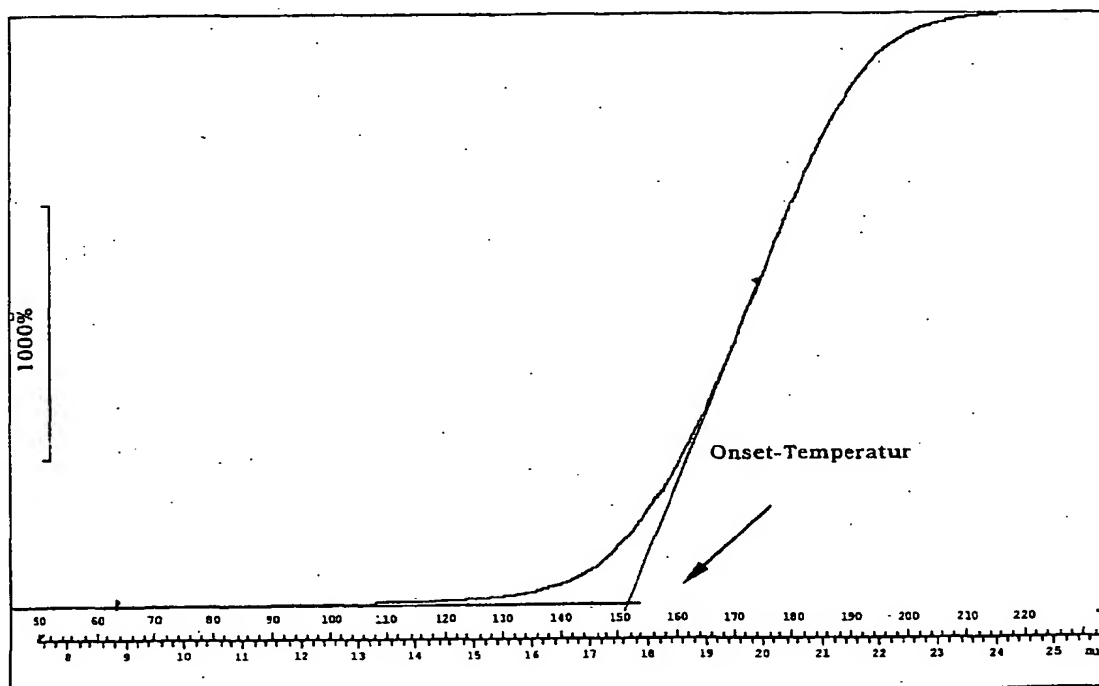


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind expandierbare Graphit-Intercalationsverbindungen mit steuerbarer Onset-Temperatur, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als intumeszierendes Brandschutzadditiv für die Herstellung von Flammenschutz-Zusammensetzungen, insbesondere intumeszierenden Massen für Brandschutz-Abdichtungen von Durchbrüchen, Durchführungen und sonstigen Öffnungen in Wänden, Böden und/oder Decken von Gebäuden.

[0002] Expandierbare Graphit-Intercalationsverbindungen sind auch als Blähgraphit bekannt und im Handel erhältlich. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die zwischen den Gitterschichten des Graphits eingelagerte Fremdbestandteile (Intercalate) enthalten. Solche expandierbaren Graphit-Intercalationsverbindungen werden üblicherweise dadurch hergestellt, daß man Graphitteilchen in einer Lösung dispergiert, die ein Oxidationsmittel und die einzulagernde Gastverbindung enthält. Üblicherweise angewandte Oxidationsmittel sind Salpetersäure, Kaliumchlorat, Chromsäure, Kaliumpermanganat und dergleichen. Als einzulagernde Verbindung wird beispielsweise konzentrierte Schwefelsäure verwendet, wobei die Umsetzung bei Temperaturen von 60°C bis 130°C während bis zu vier Stunden erfolgt (siehe beispielsweise EP-B-0 085 121). Alternativ dazu ist es auch möglich, Metallchloride in Gegenwart von beispielsweise Chlorgas in den Graphit einzulagern (E. Stumpp, Physica (1981), 9-16).

[0003] Die expandierbaren Graphit-Intercalationsverbindungen oder Blähgraphite unterliegen beim Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb der sogenannten Onset-Temperatur einer starken Volumenzunahme mit Expansionsfaktoren von mehr als 200, die dadurch verursacht wird, daß die in die Schichtstruktur des Graphits eingelagerten Intercalationsverbindungen durch das schnelle Erhitzen auf diese Temperatur unter Bildung gasförmiger Stoffe zersetzt werden, wodurch die Graphitpartikel senkrecht zu der Schichtebene expandiert oder aufgebläht werden (EP-B-0 085 121). Dieses Expansionsverhalten wird in intumeszierenden Massen ausgenutzt, die beispielsweise zur Brandschutz-Abdichtung von Kabel- und Rohr-Durchführungen durch Wände und Decken von Gebäuden eingesetzt werden. Im Brandfall erfolgt nach Erreichen der Onset-Temperatur eine Ausdehnung der Graphitteilchen und damit der die Durchführung abdichtenden intumeszierenden Masse, so daß auch nach dem Abbrennen der durch die Durchführung geführten Kabel und/oder Kunststoffrohre der Durchbruch des Feuers durch die Durchführung verhindert beziehungsweise verzögert wird.

[0004] Die Onset-Temperatur ist als die Temperatur definiert, bei der der thermische Expansionsprozess des intumeszierenden Systems, also hier der expandierbaren Graphit-Intercalationsverbindung, beginnt, das heißt die Temperatur zu Beginn des Expansionsvorganges. Die herkömmlichen und im Handel erhältlichen Blähgraphittypen verfügen lediglich über sehr eingeschränkte Onset-Temperaturen von ca. 150°C, ca. 160°C und ca. 200°C. Um hinsichtlich des Intumeszenzverhaltens flexibel auf spezielle Produktanforderungen für die Herstellung von Brandschutz-Massen reagieren zu können, sind expandierbare Graphit-Intercalationsverbindungen erwünscht, die eine höhere Variationsbreite bezüglich ihrer Onset-Temperatur besitzen.

[0005] Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht also darin, expandierbare Graphit-Intercalationsverbindungen zu schaffen, deren Onset-Temperaturen gezielt innerhalb eines breiten Bereiches eingestellt werden können.

[0006] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß es durch die Co-Intercalation von intercalierbaren Lewisäuren, die auch als Akzeptoren bezeichnet werden, und intercalierbaren organischen Verbindungen, die auch als Lewisbasen oder Donoren bezeichnet werden, das heißt durch Einführen sowohl einer intercalierbaren Lewisäure als auch einer organischen Verbindung möglich wird, in Abhängigkeit von den in den Graphit eingelagerten Intercalationsverbindungen gezielt Onset-Temperaturen im Bereich von 44°C bis 233°C zu erreichen beziehungsweise einzustellen.

[0007] Die obige Aufgabe wird daher gelöst durch die expandierbaren Graphit-Intercalationsverbindungen gemäß Anspruch 1. Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsgegenstandes, Verfahren zur Herstellung dieser Graphit-Intercalationsverbindungen und deren Verwendung.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind daher expandierbare Graphit-Intercalationsverbindungen mit steuerbarer Onset-Temperatur, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Intercalationsbestandteile mindestens eine intercalierbare Lewisäure, die gegebenenfalls in Kombination mit dem(dem) bei der Herstellung verwendeten Lösungsmittel(n), insbesondere Nitromethan, vorliegt, und mindestens eine organische Verbindung enthalten. Über die Art dieser Intercalate, namentlich der organischen Verbindung, kann erfindungsgemäß die Onset-Temperatur gesteuert werden.

[0009] Erfindungsgemäß wird als intercalierbare Lewisäure vorzugsweise ein Metallhalogenid, insbesondere ein Metallchlorid, eingesetzt wie AlCl_3 , SbCl_5 , ZnCl_2 , YCl_3 , CrCl_3 , NiCl_2 und/oder FeCl_3 .

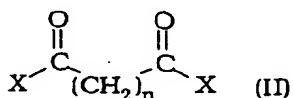
[0010] Als organische Verbindung enthalten die verbindungsgemäßen Graphit-Intercalationsverbindungen vorzugsweise Verbindungen aus der Carbonsäurehalogenide, Dicarbonsäuredihalogenide, Alkylhalogenide, Arylhalogenide, Alkylarylhalogenide, Arylalkylhalogenide, aliphatische oder aromatische Alkohole, Dialkylether, Diarylether, Arylalkylether, aliphatische oder aromatische Glykoether, Carbonsäureester, Dicarbonsäureester, Alkene, 1,3-Diketone und organische Komplexbildner umfassenden Gruppe.

[0011] Erfindungsgemäß bevorzugte Carbonsäurehalogenide entsprechen der allgemeinen Formel (I):



in der R Wasserstoff oder eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen und X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom oder ein Bromatom bedeuten. Besonders bevorzugte Carbonsäurehalogenide sind Acetylchlorid, Hexanoylchlorid, Octanoylchlorid, Palmitoylchlorid, Benzoylchlorid, Phenylacetylchlorid, 3-Phenylpropionylchlorid und Pivalinsäurechlorid.

[0012] Erfindungsgemäß bevorzugte Dicarbonsäuredihalogenide entsprechen der allgemeinen Formel (II):



in der n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 und X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom oder ein Bromatom bedeuten. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Dicarbonsäuredihalogenide sind Oxalylchlorid, Malonsäuredichlorid, Bernsteinsäuredichlorid, Glutarsäuredichlorid und Adipinsäuredichlorid.

[0013] Die Graphit-Intercalationsverbindungen der Erfindung enthalten als Alkylhalogenide, Arylhalogenide, Arylalkylhalogenide oder Alkylarylhalogenide vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (III):



in der R eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen und X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom oder ein Bromatom bedeuten. Bevorzugte Vertreter dieser Halogenverbindungen sind Phenylchloroformiat, 2-Phenoxyethylchlorid und 2-Phenylethylchlorid.

[0014] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Graphit-Intercalationsverbindungen als aliphatischen und aromatischen Alkohol eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV):



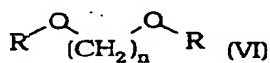
in der R eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen bedeutet. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und Benzylalkohol.

[0015] Erfindungsgemäß bevorzugte Dialkylether oder Diarylether entsprechen der allgemeinen Formel (V):



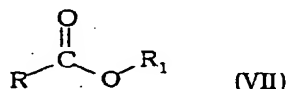
in der R unabhängig voneinander Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen bedeuten. Bevorzugte Vertreter dieser Gruppe sind Diethylether und Diphenylether.

[0016] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Graphit-Intercalationsverbindungen als organische Verbindung aliphatische und aromatische Glykolether der allgemeinen Formel (VI):



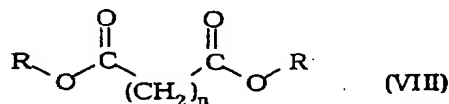
in der n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 und R unabhängig voneinander Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen bedeuten. Ein besonders bevorzugter Vertreter dieser Gruppe ist Ethylenglykoldimethylether.

[0017] Als Carbonsäureester sind erfindungsgemäß Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) bevorzugt:



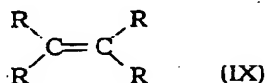
in der R Wasserstoff oder eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen und R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen bedeuten. Ein besonders bevorzugter Vertreter dieser Gruppe ist Ethylacetat.

[0018] Weiterhin können erfindungsgemäß als organische Verbindung auch Dicarbonsäureester der Formel (VIII) in den Graphit eingelagert werden:



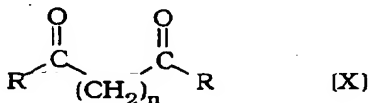
in der n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 und R unabhängig voneinander Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen bedeuten.

[0019] Als Alkene sind insbesondere die Verbindungen der allgemeinen Formel (IX) bevorzugt:



in der R unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen bedeuten, wobei erfindungsgemäß in bevorzugter Weise Styrol eingelagert wird.

[0020] Erfindungsgemäß bevorzugte 1,3-Diketone entsprechen der allgemeinen Formel (X):



in der n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 und R unabhängig voneinander Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen bedeuten.

[0021] Erfindungsgemäß werden als organische Komplexbildner vorzugsweise Ethylendiamin, Essigsäure, Nitri-
lomethanphosphonsäure, Pentanatriumtriphosphat und/oder Triethanolamin in die Graphitteilchen eingelagert.

[0022] Die in den obigen Gruppen R und R₁ angesprochenen Alkyl- und Alkenylgruppen enthalten 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 und noch bevorzugter 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Die bevorzugten Arylgruppen sind Phenyl- und Naph-
tylgruppen, während die bevorzugte Arylalkylgruppe die Benzylgruppe ist.

[0023] Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung der oben definierten Graphit-Intercalationsverbindungen durch Co-Intercalation der intercalierbaren Metallchloride und der organischen Verbindungen oder durch nach-
trägliche Intercalation der organischen Verbindungen in die durch Einlagern der intercalierbaren Lewissäure in den Graphit erhaltenen Zwischenprodukt-Intercalationsverbindungen.

[0024] Ein bevorzugtes Verfahren der Erfindung besteht darin, daß man Graphit und die intercalierbare Lewissäure

im geschlossenen Rohr oder in einem dafür geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und dann die erhaltene Zwischenprodukt-Intercalationsverbindung aus Graphit und der Lewissäure, gegebenenfalls nach vorheriger Isolierung, Reinigung und Trocknung, mit der organischen Verbindung umgesetzt und das Reaktionsprodukt isoliert, reinigt und trocknet.

[0025] Bei diesem Verfahren kann man die erste Stufe der Umsetzung des Graphits mit der intercalierbaren Lewissäure entweder im geschlossenen Rohr, das heißt nach dem Einschmelzen des Graphits und der intercalierbaren Lewissäure, in ein Quarzrohr umsetzen, oder aber in einem dafür geeigneten Lösungsmittel.

[0026] Wenngleich die Umsetzung in einem Lösungsmittel vorteilhaft ist, da sie bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden kann als die Festkörperreaktion des Metallchlorids mit dem Graphit im abgeschmolzenen Quarzrohr, bestehen erhebliche Einschränkungen im Hinblick auf das zu verwendende Lösungsmittel, welches nämlich sowohl das Metallchlorid lösen als auch den Elektronen-Transfer zwischen dem Graphit und dem Metallchlorid direkt oder indirekt ermöglichen muß. Die hierfür einsetzbaren Lösungsmittel sind beispielsweise Nitroalkane der allgemeinen Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$, worin n eine Zahl mit einem Wert von 0 bis 10 bedeutet, sowie deren Strukturisomere, insbesondere Nitromethan, Nitroethan, 1-Nitropropan, Tetrachlorkohlenstoff und Thionylchlorid.

[0027] Im Fall der Verwendung von Lösungsmitteln sind diese Lösungsmittel in der erhaltenen Zwischenprodukt-Intercalationsverbindung aus Graphit und der Lewissäure enthalten. Dieses Zwischenprodukt kann gegebenenfalls isoliert, gereinigt und getrocknet werden, wobei die Reinigung beispielsweise dadurch erfolgt, daß man das Zwischenprodukt mit einem Lösungsmittel wäscht und dann trocknet.

[0028] Bei der Umsetzung von Graphit und der intercalierbaren Lewissäure im geschlossenen Rohr arbeitet man vorzugsweise bei einer Temperatur von 200°C bis 800°C, bevorzugter 250°C bis 600°C während einer Zeitdauer von drei Minuten bis 72 Stunden, vorzugsweise 10 bis 24 Stunden, insbesondere 12 bis 18 Stunden.

[0029] Im Anschluß daran wird die Zwischenprodukt-Intercalationsverbindung aus Graphit und der Lewissäure mit der organischen Verbindung umgesetzt, wobei die organische Verbindung entweder in flüssiger oder geschmolzener Form zur Reaktion gebracht wird oder aber in einem dafür geeigneten Lösungsmittel.

[0030] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Intercalation der intercalierbaren Lewissäure und der organischen Verbindung gleichzeitig, also durch Co-Intercalation. Dieses Verfahren besteht darin, daß man Graphit, die intercalierbare Lewissäure und die organische Verbindung gleichzeitig entweder in der organischen Verbindung in flüssiger oder geschmolzener Form oder aber in einem für die Umsetzung geeigneten Lösungsmittel umsetzt. Das verwendete Lösungsmittel muß sowohl das Metallchlorid und die organische Verbindung lösen, als auch den Elektronentransfer zwischen dem Graphit und dem einzulagernden Metallchlorid und der organischen Verbindung ermöglichen.

[0031] Nach der Umsetzung wird das letztlich erhaltende Reaktionsprodukt in üblicher Weise isoliert und gereinigt, beispielsweise durch Waschen mit dem Lösungsmittel, und getrocknet.

[0032] Die erfindungsgemäße Intercalation der organischen Verbindung entweder in das zunächst erhaltene Intercalations-Zwischenprodukt, welches Graphit, die intercalierbare Lewissäure und gegebenenfalls ein Lösungsmittel, vorzugsweise Nitromethan, enthält, oder im Rahmen der Co-Intercalation erfolgt vorzugsweise durch Umsetzen der Reaktionsteilnehmer gegebenenfalls in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von -10°C bis 100°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 10°C bis 50°C, namentlich bei Raumtemperatur, während einer Zeitdauer von drei Minuten bis 48 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 24 Stunden.

[0033] Bei der Umsetzung verwendet man die intercalierbare Lewissäure vorzugsweise in einer Menge von 0,02 bis 20 Mol, vorzugsweise 0,05 bis 10 Mol pro Mol Graphit, während die organische Verbindung in einer Menge von 0,75 bis 1000 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Graphit und Lewissäure beziehungsweise das Gewicht der Zwischenprodukt-Intercalationsverbindung aus Graphit und der Lewissäure und gegebenenfalls intercaliertem Lösungsmittel, vorzugsweise Nitromethan, eingesetzt wird.

[0034] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen Graphit-Intercalationsverbindung als Blähgraphit als intumeszierendes Brandschutzadditiv für die Herstellung von Flamschutz-Zusammensetzungen, insbesondere für die Herstellung von intumeszierenden Massen für die Brandschutz-Abdichtung von Durchbrüchen, Durchführungen und sonstigen Öffnungen in Wänden, Böden und/oder Decken von Gebäuden.

[0035] Die oben angesprochene und in den nachfolgenden Beispielen angegebene Onset-Temperatur der erfindungsgemäßen Graphit-Intercalationsverbindungen wird durch thermomechanische Analyse über die Dimensionsänderung des Materials in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Hierzu wird eine Probe auf einen Probenträger aufgebracht, der mit einer Meßsonde versehen und in einen Ofen eingebracht wird, der unter Anwendung eines geeigneten Temperaturprogramms innerhalb eines vorher bestimmten Temperaturbereichs aufgeheizt wird. Die Meßsonde kann zusätzlich mit einer variablen Auflast beaufschlagt werden. Bei dieser Messung wird eine positive Dimensionsänderung als Expansion und eine negative Dimensionsänderung als Schrumpfung bezeichnet.

[0036] Zur Bestimmung der Expansion der erfindungsgemäßen Graphit-Intercalationsverbindungen wird die pulverförmige Probe in einen Korundtiegel eingebracht und mit einem Stahltiegel abgedeckt. Der Stahltiegel gewährleistet bei der Ausdehnung der Probe die ruckfreie Übertragung der Dimensionsänderung der Probe auf die Meßsonde. Diese Tiegelanordnung wird auf den Probenträger der thermomechanischen Analysevorrichtung aufgebracht und in den Ofen

eingeführt.

[0037] Als Ergebnis einer solchen thermomechanischen Analyse erhält man eine Kurve, wie sie in der **Figur 1** dargestellt ist, in der die prozentuale Expansion des Materials als lineare Verschiebung des Stahlriegels gegen die Temperatur aufgetragen ist.

[0038] Die Onset-Temperatur des intumeszierenden Materials ist mathematisch als Schnittpunkt der verlängerten Basislinie vor der Expansion der Probe und der Wendetangente der Expansionskurve definiert.

[0039] Bei dieser Bestimmung der Onset-Temperatur wurden die folgenden Bedingungen eingehalten:

Temperaturprogramm	Dynamischer Modus (mit vorgeschalteter isothermer Phase während 5 Minuten bei 25°C)
Aufheizrate	10°C /min
Temperaturbereich	25°C bis 500°C (auch teilweise 25°C bis 1100°C)
Analysengas	Synthetische Luft
Flußrate	50 ml /min
Auflast	0,06 N
Probengefäß	150 µl Korundtiegel + 150µl Stahltiegel (als Deckel)

[0040] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

BEISPIEL 1

[0041] Herstellung der FeCl_3 -Graphit-Zwischenprodukt-Intercalationsverbindung in Nitromethan ($\text{FeCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Graphit)

[0042] Man löst in einem 100 ml Rundkolben 11,68 g (0,07 Mol) FeCl_3 in 15 ml Nitromethan. Anschließend gibt man 5 g (0,42 Mol) Graphit zu und rührt während 18 Stunden bei Raumtemperatur. Man wäscht das Material mit Nitromethan als Lösungsmittel, saugt ab und trocknet.

[0043] Das erhaltende Zwischenprodukt enthält FeCl_3 und Nitromethan als Intercalate und besitzt eine Onset-Temperatur von 148°C.

BEISPIEL 2

[0044] Herstellung der FeCl_3 -Graphit-Zwischenprodukt-Intercalationsverbindung durch Festkörperreaktion

[0045] Man vermischt 2,25 g (0,01 Mol) Graphit und 2,25 g (0,01 Mol) FeCl_3 und schmilzt die Mischung in einem Quarzglasrohr ein. Anschließend hält man die in dem Quarzglasrohr eingeschmolzene Reaktionsmischung während 17 Stunden bei 300°C. Nach dem Abkühlen wäscht man mit wenig Wasser, saugt ab und trocknet.

[0046] Die Onset-Temperatur dieses Zwischenprodukts beträgt 314°C.

BEISPIEL 3

[0047] Intercalation einer organischen Verbindung in die $\text{FeCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Graphit-Zwischenprodukt-Intercalationsverbindung

[0048] Man verrührt 1 g (84 mMol) der gemäß Beispiel 1 erhaltenen $\text{FeCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Graphit-Zwischenprodukt-Intercalationsverbindung während 24 Stunden bei Raumtemperatur in 3 ml (0,03 Mol) Propionsäurechlorid. Anschließend saugt man das Material ab, wäscht mit wenig Diethylether und trocknet.

[0049] Die Onset-Temperatur des Produkts beträgt 132°C.

BEISPIEL 4

[0050] Intercalation einer organischen Verbindung in die FeCl_3 -Graphit-Zwischenprodukt-Intercalationsverbindung

[0051] Man verrührt 0,5 g (42 mMol) der gemäß Beispiel 2 erhaltenen FeCl_3 -Graphit-Zwischenprodukt-Intercalationsverbindung in 3 ml (0,03 Mol) Propionsäurechlorid während 24 Stunden Raumtemperatur. Anschließend saugt man ab, wäscht mit wenig Diethylether und trocknet.

[0052] Die Onset-Temperatur des Materials beträgt 152°C.

BEISPIEL 5

[0053] Man wiederholt die Verfahrensweise des Beispiels 3 unter Verwendung der $\text{FeCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Graphit-Zwischenprodukt-Intercalationsverbindung von Beispiel 1 und in der nachfolgenden Tabelle I angegebenen organischen

Verbindungen und erhält Produkte mit den in der gleichen Tabelle angegebenen Onset-Temperaturen.

Tabelle I

organische Verbindung	Onset-Temperatur (°C)
Oxalylchlorid	44
Malonsäuredichlorid	114
Bernsteinsäuredichlorid	150
Glutarsäuredichlorid	133
Adipinsäuredichlorid	138
Acetylchlorid	114
Propionylchlorid	132
Hexanoylchlorid	154
Octanoylchlorid	156
Palmitoylchlorid	146
Benzoylchlorid	150
Phenylacetylchlorid	157
3-Phenylpropionylchlorid	153
Pivalinsäurechlorid	150
Acrylsäurechlorid	156
Methanol	152
Ethanol	152
1,3-Propandiol	152
1,4-Butandiol	134
Benzylalkohol	129
Phenylchloroformiat	159
2-Phenoxyethylchlorid	156
2-Phenylethylchlorid	159
Ethylacetat	155
Diethylether	153
Ethylenglycoldimethylether	158
Diphenylether	156
Styrol	139
Acetessigester	140
Acetylaceton	154
Benzoylaceton	155
EDTA	156
Nitrilotrimethanphosphonsäure	155
Penta-Natriumtriphosphat	159
Triethanolamin	156

[0054] Aus Tabelle I ist ohne weiteres zu erkennen, daß man durch entsprechende Auswahl der eingesetzten organischen Verbindung die Onset-Temperatur der erhaltenen expandierbaren Graphit-Intercalationsverbindung gezielt im

Bereich von 44°C bis 159°C steuern kann.

BEISPIEL 6

- 5 [0055] Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 4 unter Verwendung der FeCl_3 -Graphit-Zwischenprodukt-Intercalationsverbindung von Beispiel 2 in der nachfolgenden Tabelle II angegebenen Verbindungen. In der Tabelle II sind auch die Onset-Temperaturen der erhaltenen Produkte aufgeführt.

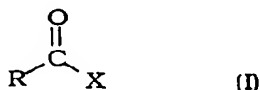
Tabelle II

organische Verbindung	Onset-Temperatur (°C)
Acetylchlorid	172
Hexanoylchlorid	167
Octanoylchlorid	157
Palmitoylchlorid	144
Benzoylchlorid	147
Phenylacetylchlorid	118
3-Phenylpropionylchlorid	137
Pivalinsäurechlorid	100
Oxalylchlorid	57
Malonsäuredichlorid	106
Bernsteinsäuredichlorid	173
Glutarsäuredichlorid	147
Adipinsäuredichlorid	146
Methanol	124
Ethanol	164
1,3-Propandiol	171
1,4-Butandiol	187
Benzylalkohol	159
Phenylchloroformiat	164
2-Phenoxyethylchlorid	233
2-Phenylethylchlorid	142
Ethylacetat	153
Diethylether	174
Ethylenglycoldimethylether	133
Diphenylether	150
Acetessigester	151
Acetylaceton	169
Benzoylacetone	158
EDTA	120
Nitrilotrimethanphosphonsäure	139
Penta-Natriumtriphosphat	205
Triethanolamin	164

[0056] Aus obiger Tabelle ist ohne weiteres zu erkennen, daß man durch entsprechende Auswahl der eingesetzten organischen Verbindung die Onset-Temperatur der erhaltenen expandierbaren Graphit-Intercalationsverbindung gezielt im Bereich von 57°C bis 233°C einstellen kann.

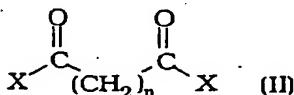
Patentansprüche

1. Expandierbare Graphit-Intercalationsverbindungen mit steuerbarer Onset-Temperatur, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Intercalationsbestandteile mindestens eine intercalierbare Lewissäure, gegebenenfalls in Kombination mit dem(den) bei der Herstellung verwendeten Lösungsmittel(n) und mindestens eine organische Verbindung enthalten.
2. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als intercalierbare Lewisäure ein Metallhalogenid enthalten.
3. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als intercalierbares Metallhalogenid ein Metallchlorid enthalten.
4. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als intercalierbares Metallchlorid AlCl_3 , SbCl_5 , ZnCl_2 , YCl_3 , CrCl_3 , NiCl_2 und/oder FeCl_3 enthalten.
5. Graphit-Intercalationsverbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die organische Verbindung aus der Carbonsäurehalogenide, Dicarbonsäuredihalogenide, Alkylhalogenide, Arylhalogenide, Alkylarylhalogenide, Arylalkylhalogenide, aliphatische oder aromatische Alkohole, Dialkylether, Diarylether, Arylalkylether, aliphatische oder aromatische Glykolether, Carbonsäureester, Dicarbonsäureester, Alkene, 1,3-Diketone und organische Komplexbildner umfassenden Gruppe ausgewählt ist.
6. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Carbonsäurehalogenid eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten:



in der R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, Arylgruppe, Arylalkylgruppe oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen und X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom oder ein Bromatom bedeuten.

7. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Dicarbonsäuredihalogenid eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) enthalten:



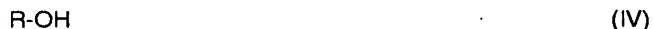
in der n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 und X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom oder ein Bromatom bedeuten.

8. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Alkylhalogenid, Arylhalogenid, Arylalkylhalogenid oder Alkylarylhalogenid eine Verbindung der allgemeinen Formel (III) enthalten:



in der R eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen und X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom oder ein Bromatom bedeuten.

9. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als aliphatischen oder aromatischen Alkohol eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV) enthalten:



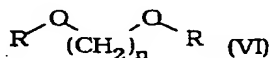
in der R eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen bedeutet.

10. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Diarylether, Diarylether oder Arylalkylether eine Verbindung der allgemeinen Formel (V) enthalten:



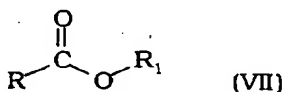
in der R unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen bedeuten.

11. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als aliphatischen oder aromatischen Glykolether eine Verbindung der allgemeinen Formel (VI) enthalten:



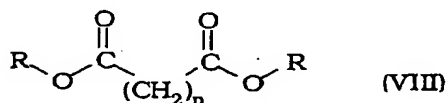
in der n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 und R unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen bedeuten.

12. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Carbonsäureester eine Verbindung der allgemeinen Formel (VII) enthalten:



in der R Wasserstoff oder eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen und R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen bedeuten.

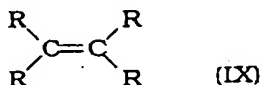
13. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Dicarbonsäureester eine Verbindung der allgemeinen Formel (VIII) enthalten:



in der n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 und R unabhängig voneinander Alkyl-,

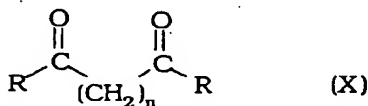
Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen bedeuten.

14. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Alken eine Verbindung der allgemeinen Formel (IX) enthalten:



in der R unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Alkyl-, Aryl-, Arylalkyloder Alkylarylgruppen mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen bedeuten.

15. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als 1,3-Diketon eine Verbindung der allgemeinen Formel (X) enthalten:



in der n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 und R unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylarylgruppen mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen bedeuten.

16. Graphit-Intercalationsverbindungen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als organische Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure, Nitriltriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Nitrilomethanphosphonsäure, Pentanatriumtriphosphat und/oder Triethanolamin enthalten.

17. Verfahren zur Herstellung der Graphit-Intercalationsverbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** man Graphit und die intercalierbare Lewissäure im geschlossenen Rohr oder in einem dafür geeigneten Lösungsmittel umsetzt und dann die erhaltene Intercalationsverbindung aus Graphit und der Lewisäure, gegebenenfalls nach vorheriger Isolierung, Reinigung und Trocknung, mit der organischen Verbindung umsetzt und das Reaktionsprodukt isoliert, reinigt und trocknet.

18. Verfahren nach den Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die in der ersten Stufe erhaltene Intercalationsverbindung aus Graphit und der Lewisäure mit der flüssigen oder geschmolzenen organischen Verbindung oder in einem dafür geeigneten Lösungsmittel umsetzt.

19. Verfahren zur Herstellung der Graphit-Intercalationsverbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** man Graphit, die intercalierbare Lewissäure und die organische Verbindung in der flüssigen oder geschmolzenen organischen Verbindung oder einem dafür geeigneten Lösungsmittel umsetzt und das Reaktionsprodukt isoliert, reinigt und trocknet.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 17 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Reinigung durch Waschen mit einem Lösungsmittel bewirkt.

21. Verfahren nach den Ansprüchen 17 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Lösungsmittel ein Nitroalkan der allgemeinen Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$, worin n eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 10 bedeutet, sowie deren Strukturisomere, insbesondere Nitromethan, Nitroethan, 1-Nitropropan, Tetrachlorkohlenstoff und/oder Thionylchlorid verwendet.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von -10°C bis 100°C , vorzugsweise bei 10°C bis 50°C , während einer Zeitdauer von 3 Minuten bis 48 Stunden, vorzugsweise 5 bis 24 Stunden, bewirkt.

EP 1 323 670 A2

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Lewissäure in einer Menge von 0,02 bis 20 Mol, vorzugsweise 0,05 bis 10 Mol, pro Mol Graphit einsetzt.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die organische Verbindung in einer Menge von 0.75 bis 1000 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Intercalationsverbindung aus Graphit und der Lewissäure und gegebenenfalls intercaliertem Nitromethan, einsetzt.
25. Verwendung der der Graphit-Intercalationsverbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 16 als intumeszierendes Brandschutzadditiv für die Herstellung von Flammenschutz-Zusammensetzungen.

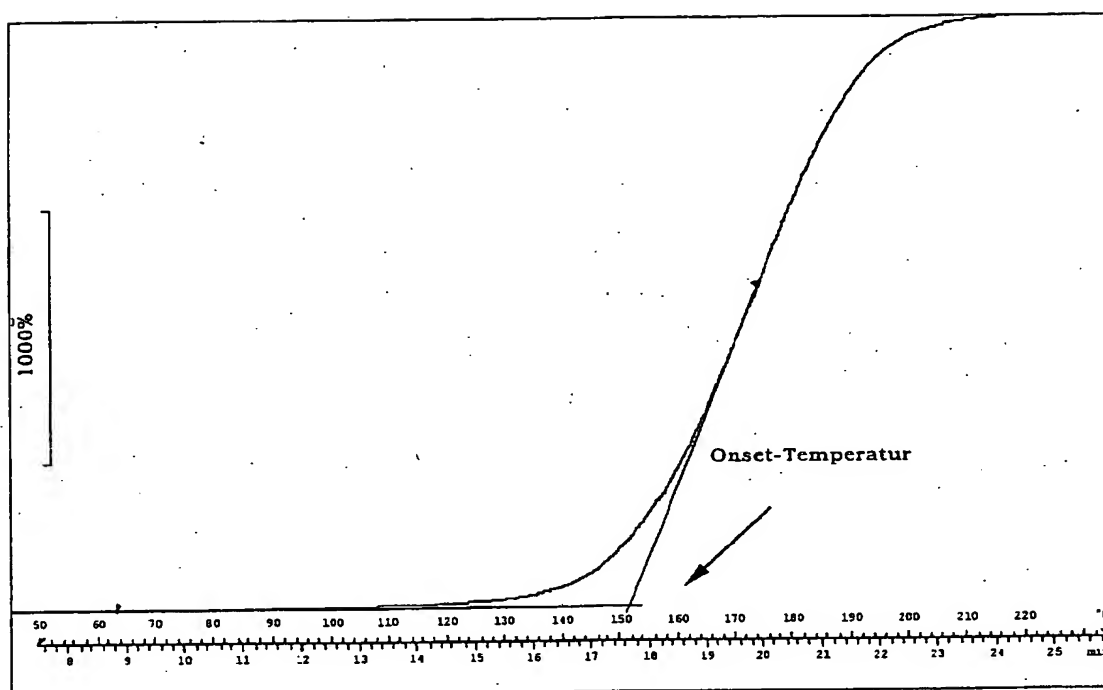
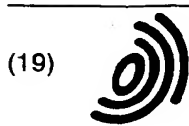


Fig. 1



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 323 670 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
24.03.2004 Patentblatt 2004/13

(51) Int Cl.7: **C01B 31/00, C01B 31/04,
C09K 21/02**

(43) Veröffentlichungstag A2:
02.07.2003 Patentblatt 2003/27

(21) Anmeldenummer: **02406078.2**

(22) Anmeldetag: **09.12.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO

(72) Erfinder:
• **Wenzel, Antje**
82237 Wörthsee (DE)
• **Reinheimer, Arne**
87668 Zellerberg (DE)

(30) Priorität: **19.12.2001 DE 10162532**

(71) Anmelder: **HILTI-Aktiengesellschaft**
9494 Schaan (LI)

(74) Vertreter: **Wildi, Roland et al**
Hilti Aktiengesellschaft,
Feldkircherstrasse 100,
Postfach 333
9494 Schaan (LI)

(54) **Expandierbare Graphit-Intercalationsverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung**

(57) Expandierbare Graphit-Intercalationsverbindungen mit steuerbarer Onset-Temperatur, Verfahren

zu ihrer Herstellung und deren Verwendung als intumeszierendes Brandschutzadditiv für die Herstellung von Flammenschutz-Zusammensetzungen.

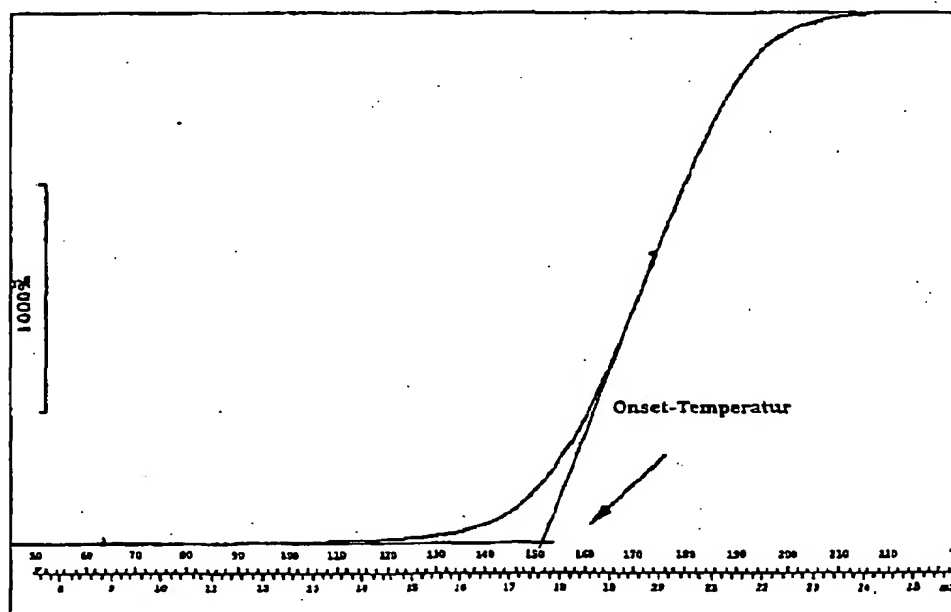


Fig. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT.

Nummer der Anmeldung
EP 02 40 6078

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	GB 2 001 662 A (COSDEN TECHNOLOGY) 7. Februar 1979 (1979-02-07) * Zusammenfassung *	1-25	C01B31/00C01B31/0 C01B31/00
A	US 4 202 986 A (SHAWL EDWARD T) 13. Mai 1980 (1980-05-13) * Zusammenfassung; Ansprüche 7-10 *	1-25	
A	US 4 119 655 A (HULME ROGER) 10. Oktober 1978 (1978-10-10)		
A	US 4 083 885 A (RODEWALD PAUL G) 11. April 1978 (1978-04-11) * Spalte 2, Zeile 5-12; Anspruch 1 *	1-25	
A	US 4 035 434 A (RODEWALD PAUL G) 12. Juli 1977 (1977-07-12) * Zusammenfassung *	1-25	
A	US 3 984 352 A (RODEWALD PAUL GERHARD) 5. Oktober 1976 (1976-10-05) * Spalte 2, Zeile 39-68 *	1-25	
A	US 3 925 495 A (RODEWALD PAUL G) 9. Dezember 1975 (1975-12-09) * Spalte 2, Zeile 1-8, 28-30 *	1-25	
A	US 3 880 944 A (LALANCETTE JEAN-MARC) 29. April 1975 (1975-04-29) * Zusammenfassung *	1-25	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 20. Januar 2004	Prüfer Arnotte, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03/82 (P04/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 40 6078

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-01-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2001662 A	07-02-1979	AR 217308 A1	14-03-1980
		BE 869393 A1	16-11-1978
		CA 1108799 A1	08-09-1981
		FR 2399446 A1	02-03-1979
		IN 149826 A1	01-05-1982
		IT 1097765 B	31-08-1985
		JP 1031529 B	27-06-1989
		JP 1550525 C	23-03-1990
US 4202986 A	13-05-1980	JP 54041986 A	03-04-1979
		CA 1136156 A1	23-11-1982
		DE 3060086 D1	28-01-1982
		EP 0014482 A1	20-08-1980
US 4119655 A	10-10-1978	JP 55115862 A	06-09-1980
		KEINE	
US 4083885 A	11-04-1978	US 4035434 A	12-07-1977
		US 4100213 A	11-07-1978
US 4035434 A	12-07-1977	US 3962133 A	08-06-1976
		US 4083885 A	11-04-1978
		US 4100213 A	11-07-1978
US 3984352 A	05-10-1976	US 3925495 A	09-12-1975
		US 3976714 A	24-08-1976
US 3925495 A	09-12-1975	US 3984352 A	05-10-1976
		US 3976714 A	24-08-1976
US 3880944 A	29-04-1975	CA 1017365 A1	13-09-1977
		JP 50082024 A	03-07-1975

EPO FORM P061

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82